

Akustische Kernresonanz mit einer Brückenmethode

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Physik
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Volker Müller
aus Essen

1973



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Akustische Kernresonanz mit einer Brückenmethode

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Physik
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Volker Müller
aus Essen

1. Referent: Prof. Dr. S. Wilking

2. Referent: Prof. Dr. H. Stenschke

Tag der mündlichen Prüfung:

10. JULI 1973



THEORETISCHER TEIL

I	Akustische Resonatoren	4
	a) Ausgangsgleichungen	4
	b) Resonatoranregung	5
	c) Kopplungsfaktoren	8
	d) Elektrische Impedanz	9
II	Theorie der NAR	11
	a) Übergangswahrscheinlichkeit	11
	b) Änderung der Phononverlustrate	12
	c) Änderung der akustischen Suszeptibilität	13

EXPERIMENTELLER TEIL

III	Akustische Differentialbrücke	16
	a) Brückenausgangsspannung	16
	b) Spannung am Proben- und Referenzarm	19
	c) Eingangsimpedanz der Brücke	20
	d) Konstruktion der Brücke	21
IV	Differentialbrücke als NAR-Detektor	22
	a) Nachweis mit Diode	24
	b) Additive Mischung bei abgestimmter Brücke	26
	c) Multiplikative Mischung	29
V	Das akustische Brückenspektrometer	34
	a) NAR-Nachweis	34
	b) Frequenzregelung	34
VI	Zusammenfassung	36
	Literatur	37

ANHANG

A.I	Elektrisches Verhalten von linearen physikalischen Systemen	39
	a) Elektrische Impedanz	39
	b) Generatorleistung	40
	c) Resonanz	41
	d) Güte	42
A.II	Absorptions- und Dispersionskurven des akustischen Resonators	43

Einleitung

Die akustische Kernresonanz (NAR) wurde als spektroskopische Methode von Kastler ¹⁾ und später von Al'tshuler ²⁾ vorgeschlagen. Sie stellt eine Ergänzung zur konventionellen NMR dar und ist ihr bei bestimmten Problemstellungen überlegen. So umgeht man z.B. bei der Untersuchung von kompakten Metallproben den störenden Einfluß des Skineffektes, der bei der NMR zu Linienverformungen führt und die Messungen auf Probenbereiche innerhalb der Skintiefe beschränkt. Weiterhin gestattet die NAR durch die Beobachtung von Übergängen $\Delta m = \pm 2$ auch in kubischen Kristallen direkte Informationen über die Quadrupolwechselwirkung, die mit der NMR nur indirekt aus Linienbreite und Linienform gewonnen werden können. Der Nachweis akustischer Kernresonanz erfordert aber - von Sonderfällen abgesehen - hohe Empfindlichkeit. Bisher wurden dazu zwei Methoden entwickelt: die Marginal-Oszillator-Methode ³⁻⁵⁾ und die Transmissions- oder Zweittransducermethode ⁵⁻⁷⁾. Beide besitzen ihre spezifischen Vor- und Nachteile.

So benötigt das Marginal-Oszillator-Spektrometer (MOUS) nur einen Transducer, und der Detektor schwingt automatisch bei der gewünschten mechanischen Resonanzfrequenz. Damit entfallen Synchronisations- und Entkopplungsprobleme, sowie eine zweite Kittung, die neben der erforderlichen Planparallelität der Probenendflächen noch immer die Hauptschwierigkeit der Probenpräparation darstellt. Spezifischer Nachteil dieser Methode ist, daß sie nur Absorptionssignale liefert und die Nachweisempfindlichkeit amplitudenabhängig ist. Weiterhin kann die Methode aufgrund des notwendigen Anpaßnetzwerkes, dessen Abstimmung außerdem diffizil ist, nur bis etwa 40 MHz eingesetzt werden.

Die Transmissionsmethode besitzt den wesentlichen Vorteil, bis in den Gigahertz-Bereich einsetzbar zu sein ^{8,9)}, Dispersions- und Absorptionssignale können getrennt bestimmt werden ¹⁰⁾ und die Nachweisempfindlichkeit ist in weiten Bereichen amplitudenunabhängig. Die Methode setzt allerdings extrem kleine Übersprechkopplung zwischen Schallerzeugung und Nachweis voraus, was selten realisierbar ist. Weiterhin verlangt auch dieses Verfahren Anpaßnetzwerke.

In der vorliegenden Arbeit wird erstmals ein akustisches Brückenspektrometer vorgestellt, das über die bei der NAR erforderliche hohe Empfindlichkeit verfügt. Das Prinzip des Brückendetektors vereint die Vorteile der beiden genannten Methoden und umgeht ihre Nachteile. Dispersions- und

Absorptionssignale können getrennt untersucht werden und die Nachweisempfindlichkeit ist nicht amplitudenabhängig. Weiterhin wird nur ein Transducer benötigt, womit eine zweite Kittung und Entkopplungsprobleme entfallen. Außerdem sind keine Anpaßnetzwerke erforderlich. Trotz dieser Vorteile liegen bisher keine Veröffentlichungen vor, die - abgesehen von einem Sonderfall ^{*}), bei dem keine hohe Empfindlichkeit erforderlich ist - vom erfolgreichen Einsatz eines akustischen Brückenspektrometers in der NAR berichten. Die Leistungsfähigkeit des hier entwickelten Spektrometers wurde an einem Isolator (KI) und an einem Metall (Ta) geprüft. Zur Berechnung der möglichen NAR-Signale mußte von der literaturüblichen Beschreibung ¹³⁾ akustischer Resonatoren abgewichen und eine für das Nachweisverfahren geeignete Darstellung entwickelt werden. Hierzu dient Abschnitt I. Der Einfluß der Kernspinübergänge auf den akustischen Resonator wird in Abschnitt II berechnet. In den weiteren Abschnitten wird die Brückenmethode diskutiert, ihre Brauchbarkeit für NAR-Untersuchungen demonstriert und insbesondere ihre Eignung auch für die Messung der NAR-Dispersion gezeigt.

^{*}) Mit einem gepulsten 'Sampled-Continuous-Wave'-Spektrometer ¹¹⁾ wurden bei 450 MHz akustische Kernspinübergänge von Mn in antiferromagnetischem RbMnF_3 nachgewiesen ¹²⁾. Die dabei beobachteten Dämpfungsänderungen sind jedoch um mehrere Zehnerpotenzen größer als sie üblicherweise bei der NAR auftreten.

f Akustische Resonatoren

g) Ausgangsgleichungen

Das elastische Verhalten eines Festkörpers wird in der Kontinuumsmechanik durch die Gleichung

$$\rho \frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial t^2} = G \left\{ \Delta \vec{u} + \frac{m}{m-2} \nabla(\nabla \cdot \vec{u}) \right\} + \vec{f}_e \quad (1)$$

beschrieben. Dabei sind: ρ Massendichte, G Schubmodul, m Poisson'sche Querkontraktionszahl, $\vec{f}_e$ äußere Kraftdichte und $\vec{u}$ Verschiebungsvektor. Zerlegt man $\vec{u}$ in einen rotationsfreien und divergenzfreien Anteil, dann ergeben sich aus (1) für $\vec{f}_e = 0$ die bekannten Bewegungsgleichungen für longitudinalen und transversalen Schall

$$\frac{\partial^2 u_l}{\partial t^2} = c_l^2 \Delta u_l$$

$$\frac{\partial^2 \vec{u}_t}{\partial t^2} = c_t^2 \Delta \vec{u}_t$$

mit $\text{rot } \vec{u}_l = 0$ und $c_l^2 = \frac{2G(m-1)}{\rho(m-2)}$, sowie $\text{div } \vec{u}_t = 0$ und $c_t^2 = G/\rho$.

c_l ist die longitudinale und c_t die transversale Schallgeschwindigkeit.

Da im experimentellen Teil nur Längsschwingungen eines Stabes mit konstantem Querschnitt zur Anwendung kommen, sollen die weiteren Überlegungen auf diesen Fall beschränkt werden. Zur mathematischen Vereinfachung wird vorausgesetzt, daß die Länge l groß gegen die Querdimension ist. Dies führt auf ein eindimensionales Problem: $u_y = u_z = 0$, $u_x = w(x)$, wenn die Richtung der Stabachse mit x bezeichnet wird. Mit $\vec{f}_e = 0$ gilt dann

$$\rho \frac{\partial^2 w(x,t)}{\partial t^2} = E \frac{\partial^2 w(x,t)}{\partial x^2} \quad (2)$$

und für die Schallgeschwindigkeit im Längsmodus

$$c_l^2 = \frac{E}{\rho} \quad \text{mit} \quad E = \frac{2G(m+1)}{m}$$

E heißt Elastizitätsmodul.

Unter dem Einfluß einer äußeren Kraftdichte in x -Richtung, $f_e(x,t)$, und unter Berücksichtigung der Reibung durch den empirischen Kraftansatz

$$f_R(x,t) = -R\rho \frac{\partial w(x,t)}{\partial t}$$

mit dem Reibungskoeffizienten $R > 0$, geht (2) über in

$$\rho \frac{\partial^2 w(x,t)}{\partial t^2} + R \rho \frac{\partial w(x,t)}{\partial t} - E \frac{\partial^2 w(x,t)}{\partial x^2} = f_e(x,t) \quad (3)$$

Ist die äußere mechanische Spannung $\sigma(x,t)$ nur an einem Stabende von Null verschieden, etwa bei $x=0$ (einseitige Oberflächenanregung), dann gelten die Relationen

$$\int_0^1 dx f_e(x,t) = \sigma(0,t) \quad (4)$$

$$\int_0^1 dx f_e(x,t) g(x) = \sigma(0,t) g(0) \quad (5)$$

wenn $g(x)$ eine beliebige, bei $x=0$ wohldefinierte Funktion ist. Da $w(x,t)$ außerhalb des Intervalls $0 \leq x \leq l$ verschwindet, genügt die Fouriertransformierte $w(k,t)$ der Gleichung

$$w(k,t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dx w(x,t) e^{-ikx} = \frac{1}{2\pi} \int_0^1 dx w(x,t) e^{-ikx}$$

und $w(x,t)$ läßt sich als Fourierreihe darstellen

$$w(x,t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} w_n(t) e^{ik_n x} \quad k_n = \frac{n\pi}{l} \quad (6)$$

mit $w_0(t) = 0$, da der Massenmittelpunkt in Ruhe bleiben soll, und der Orthogonalitätsrelation

$$\frac{1}{2l} \int_0^l dx e^{i(k_n - k_{n'})x} = \delta_{nn'} \quad (7)$$

b) Resonatoranregung

Fouriertransformation ^{*)} der Gleichung (3) liefert mit (6) die Relation

*) In dieser Arbeit sind alle klassischen physikalischen Größen grundsätzlich reell. Für ihre komplexe Darstellung werden ausschließlich die Fouriertransformierten verwendet. (Es wird also nicht, wie literaturüblich, eine reelle harmonische Zeitfunktion durch eine komplexe Exponentialfunktion ersetzt.) Dies hat unter anderem den Vorteil, daß auch Produktgrößen, wie Leistung und Energie, willkürfrei in den Kalkül einbezogen werden können. So kann z.B. die elektrische Leistung ohne Zusatzdefinition durch die elektrische Impedanz ausgedrückt werden, also im Rahmen dieses Konzeptes, durch den Quotienten der Fouriertransformierten von elektrischer Spannung und elektrischem Strom. Auf das Verfahren wird im Anhang (A.I) näher eingegangen.

$$\sum_{\substack{n=-\infty \\ n \neq 0}}^{\infty} [(k_n^2 E - \rho \omega^2) + i \omega R \rho] w_n(\omega) e^{i k_n x} = f_e(x, \omega)$$

$$\text{mit } w_n(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt w_n(t) e^{-i\omega t} \quad \text{und} \quad f_e(x, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt f_e(x, t) e^{-i\omega t}.$$

Daraus folgt mit (7)

$$[(k_n^2 E - \rho \omega^2) + i \omega R \rho] w_n(\omega) = \frac{1}{2l} \int_0^l dx f_e(x, \omega) e^{-i k_n x} \quad n \neq 0$$

Für einseitige Oberflächenanregung bei $x=0$ gilt entsprechend (5)

$$\int_0^l dx f_e(x, \omega) e^{-i k_n x} = \sigma(0, \omega)$$

und damit

$$w_n(\omega) = \frac{\sigma(0, \omega)}{2 \rho l} [(w_n^2 - \omega^2) + i \omega R]^{-1} \quad n \neq 0$$

$$\text{mit } w_n^2 = k_n^2 E / \rho = c_1^2 k_n^2 \quad (8)$$

Daraus erhält man mit (6) für die Fouriertransformierte der Verschiebung

$$w(x, \omega) = \frac{\sigma(0, \omega)}{2 \rho l} \sum_{\substack{n=-\infty \\ n \neq 0}}^{\infty} [(w_n^2 - \omega^2) + i \omega R]^{-1} e^{i k_n x} \quad (9)$$

Nach (9) ist für jeden Ort x zwischen $x=0$ und $x=l$ die Fouriertransformierte $w(x, \omega)$ des akustischen Feldes vollständig durch die Fouriertransformierte $\sigma(0, \omega)$ der mechanischen Spannung $\sigma(0, t)$ an der Fläche $x=0$ bestimmt, wenn die Parameter des Resonators (l, ρ, E, R) gegeben sind. Da für das Folgende die Kenntnis der Größe $w(0, \omega)$ an der Anregungsfläche genügt, für die aus (9) mit $x=0$ folgt

$$w(0, \omega) = \frac{\sigma(0, \omega)}{2 \rho l} \sum_{\substack{n=-\infty \\ n \neq 0}}^{\infty} [(w_n^2 - \omega^2) + i \omega R]^{-1} \quad (10)$$

ist es zweckmäßig, eine komplexe Größe

$$\chi_a = \chi_a(\omega) = \chi_a'(\omega) - i \chi_a''(\omega) \quad (11)$$

durch die Gleichung

$$w(0, \omega) = \chi_a S \sigma(0, \omega) \quad (12)$$

zu definieren. S ist die Anregungsfläche, $S \sigma(0, \omega)$ die Fouriertransformierte

der anregenden Kraft. χ_a wird hier als akustische Suszeptibilität des Resonators bezeichnet ^{*}). Aus (10) und (12) folgt

$$\chi_a = \frac{1}{2\rho v_a} \sum_{\substack{n=-\infty \\ n \neq 0}}^{\infty} [(\omega_n^2 - \omega^2) + i\omega R]^{-1} \quad (13)$$

mit $v_a = S l$.

Für die vom Resonator aufgenommene Leistung gilt mit (5)

$$P = S \int_0^l dx f_e(x, t) \frac{\partial w(x, t)}{\partial t} = S \sigma(0, t) \frac{\partial w(0, t)}{\partial t} \quad (14)$$

Wird $\frac{\partial w(0, t)}{\partial t}$ durch die Fouriertransformierte $\frac{\partial w}{\partial t}(0, \omega)$ ausgedrückt, für die mit (12) gilt $\frac{\partial w}{\partial t}(0, \omega) = i\omega \chi_a S \sigma(0, \omega)$, dann folgt mit (11), wenn $\sigma(0, t)$ eine harmonische Funktion der Zeit mit der Amplitude σ_0 ist, für die mittlere Leistung $\bar{P}$

$$\bar{P} = \frac{1}{2} (S \sigma_0)^2 \omega \chi_a'' \quad (15)$$

bzw. wenn w_0 die Amplitude von $w(0, t)$ ist,

$$\bar{P} = \frac{\omega w_0^2}{2} \operatorname{Re} \left(\frac{1}{i\omega \chi_a} \right) \quad (16)$$

Zur Herleitung der Gleichungen (15) und (16) wird die explizite Form (13) der Funktion $\chi_a(\omega)$ nicht benötigt.

Gleichung (13) enthält eine Folge von Resonanzmaxima für $\omega = \omega_n$. Verwendet man die Abkürzung

$$(\chi_n)_a = (\chi_n')_a - i (\chi_n'')_a = \frac{1}{\rho v_a} [(\omega_n^2 - \omega^2) + i\omega R]^{-1} \quad n \neq 0 \quad (17)$$

dann gilt

$$\chi_a = \sum_{n=1}^{\infty} (\chi_n)_a \quad (18)$$

^{*}) Die Bezeichnung von χ_a als akustische Suszeptibilität wird dadurch nahegelegt, daß die Größe χ_a in die bei der NAR verwendeten Gleichungen in ähnlicher Weise eingeht, wie die magnetische Suszeptibilität bei der NMR. Der Name trifft die Bedeutung von χ_a jedoch nur teilweise. Der in der Akustik verwendete Begriff der mechanischen Impedanz (Eingangsimpedanz) Z_m ist mit χ_a durch die Gleichung $i\omega \chi_a = 1/Z_m$ verknüpft.

Ist der Frequenzabstand zweier benachbarter mechanischer Resonanzstellen genügend groß (keine Überlappung), dann gilt in der Umgebung einer Resonanzstelle $\omega_n \chi_a = (\chi_n)_a$. Mit (11) und (17) ergibt sich hieraus

$$\chi'_a = (\chi'_n)_a = \frac{1}{\rho v_a} \frac{\omega_n^2 - \omega^2}{(\omega_n^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 R^2} \quad n \neq 0 \quad (19)$$

$$\chi''_a = (\chi''_n)_a = \frac{1}{\rho v_a} \frac{\omega R}{(\omega_n^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 R^2} \quad n \neq 0 \quad (20)$$

woraus folgt

$$\chi'_a = \frac{1}{R} \frac{\omega_n^2 - \omega^2}{\omega} \chi''_a \quad n \neq 0 \quad (21)$$

und

$$|\chi_a|^2 = (\chi'_a)^2 + (\chi''_a)^2 = \frac{1}{\rho^2 v_a^2} \frac{1}{\omega R} \chi''_a \quad (22)$$

Mit $x = \frac{\omega^2 - \omega_n^2}{\omega R}$ lassen sich (19) und (20) auch schreiben

$$\omega \chi'_a = - \frac{1}{R \rho v_a} \frac{x}{1+x^2} \quad (23)$$

$$\omega \chi''_a = \frac{1}{R \rho v_a} \frac{1}{1+x^2} \quad (24)$$

Auf die experimentelle Überprüfung der Gleichungen (23) und (24) wird im Anhang (A.II) eingegangen.

c) Kopplungsfaktoren

Zur Schallerzeugung werden sowohl elektroakustische (ET) als auch magnetoakustische Transducer (MT) verwendet. Ein solcher Transducer sei bei $x=0$ an den akustischen Resonator angebracht und erzeuge dort die mechanische Spannung $\sigma(0,t)$. Werden genügend kleine elektrische Anregungsspannungen und Ströme vorausgesetzt, dann stellt der Transducer ein elektrisch linear reagierendes System dar. Daher sind die Fouriertransformierten $\sigma(0,\omega)$, $U(\omega)$ und $I(\omega)$ der mechanischen Spannung, der elektrischen Transducerspannung und des Transducerstromes einander proportional ^{*)} und es gilt

*) Vergleiche dazu Anhang A.I

$$S \sigma(O, \omega) = \begin{cases} \Gamma_E(\omega) U(\omega) & \text{für (ET)} \\ \Gamma_M(\omega) I(\omega) & \text{für (MT)} \end{cases} \quad (25)$$

$$(26)$$

Durch die Gleichungen sind die Kopplungsfaktoren Γ_E, Γ_M definiert. Sie sind im allgemeinen komplex und genügen der Relation $\Gamma_E(-\omega) = \Gamma_E^*(\omega)$ bzw.

$$\Gamma_M(-\omega) = \Gamma_M^*(\omega).$$

d) Elektrische Impedanz

Die vom Transducer aufgenommene elektrische Leistung P_E ist

$$P_E = U(t) I(t)$$

und die von der Probe aufgenommene akustische Leistung P_a nach (14)

$$P_a = S \sigma(O, t) \frac{\partial w(O, t)}{\partial t}$$

Wird die elektrische Energie vollständig in akustische Energie transformiert, dann ist $P_a = P_E$, also

$$U(t) I(t) = S \sigma(O, t) \frac{\partial w(O, t)}{\partial t}$$

oder wenn $\sigma(O, t)$ durch die Fouriertransformierte $\sigma(O, \omega)$ ausgedrückt wird

$$U(t) I(t) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega S \sigma(O, \omega) \frac{\partial w(O, t)}{\partial t} e^{i\omega t}$$

Für elektroakustische Transducer ergibt sich hieraus mit (25), wenn $U(t)$ durch die Fouriertransformierte $U(\omega)$ ausgedrückt wird,

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\omega U(\omega) I(t) e^{i\omega t} = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \Gamma_E(\omega) U(\omega) \frac{\partial w(O, t)}{\partial t} e^{i\omega t}$$

und damit für den Strom $I(t) = \Gamma_E(\omega) \frac{\partial w(O, t)}{\partial t}$. Dabei ist $\Gamma_E(\omega)$ reell, da $I(t)$ und $\frac{\partial w(O, t)}{\partial t}$ reell sind. Übergang zur Fouriertransformierten des Stromes liefert $I(\omega) = i\omega \Gamma_E(\omega) w(O, \omega)$. Daraus folgt mit (25) für die elektrische Impedanz $^*)$ des akustischen Resonators mit Transducer

$$Z_a(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} = \left(\frac{1}{\Gamma_E(\omega)} \right)^2 \frac{S \sigma(O, \omega)}{i\omega w(O, \omega)} \quad \text{für (ET)} \quad (27)$$

*) Unter elektrischer Impedanz wird hier grundsätzlich der Quotient der Fouriertransformierten $U(\omega)$ und $I(\omega)$ verstanden. Siehe dazu Anhang A.I.

Ganz analog ergibt sich für magnetoakustische Transducer

$U(\omega) = i \omega \Gamma_M(\omega) S w(0, \omega)$ mit $\Gamma_M(\omega)$ reell, und daraus mit (26) für die elektrische Impedanz

$$Z_a(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} = [\Gamma_M(\omega)]^2 \frac{i \omega w(0, \omega)}{S \sigma(0, \omega)} \quad \text{für (MT)} \quad (28)$$

Die elektrische Impedanz läßt sich durch die akustische Suszeptibilität χ_a ausdrücken. Aus (27) und (28) folgt mit (12)

$$Z_a(\omega) = \begin{cases} \left(\frac{1}{\Gamma_E(\omega)} \right)^2 \frac{1}{i \omega \chi_a(\omega)} & \text{für (ET)} \\ [\Gamma_M(\omega)]^2 \frac{1}{i \omega \chi_a(\omega)} & \text{für (MT)} \end{cases} \quad (29)$$

An den mechanischen Resonanzstellen $\omega = \omega_n$ wird danach die Impedanz minimal für elektroakustische Anregung und maximal für magnetoakustische Anregung. Die Anregungskurven $\Gamma_E = \Gamma_E(\omega)$, $\Gamma_M = \Gamma_M(\omega)$ sind im allgemeinen breit gegen die Halbwertsbreite einer mechanischen Resonanzkurve, da der Transducer durch die angekittete Probe stark bedämpft wird. (In der Praxis ist bei einem 10 MHz-Transducer die Halbwertsbreite von $\Gamma_{E,M}$ etwa 2 MHz.) Aus diesem Grunde können die Kopplungsfaktoren in der Umgebung einer mechanischen Resonanzstelle ($\omega \approx \omega_n$) als konstant angesehen werden und es gilt dort $\Gamma_{E,M}(\omega) = \Gamma_{E,M}(\omega_n)$, woraus für die elektrische Impedanz des akustischen Resonators mit $\chi_a = (\chi_n)_a$ sowie (17) folgt

$$Z_a \approx Z_a^{(n)} = \begin{cases} \frac{\rho v_a}{[\Gamma_E(\omega_n)]^2} \left[R + i \left(\frac{\omega^2 - \omega_n^2}{\omega} \right) \right] & \text{für (ET)} \\ \frac{[\Gamma_M(\omega_n)]^2}{\rho v_a} \left[R + i \left(\frac{\omega^2 - \omega_n^2}{\omega} \right) \right]^{-1} & \text{für (MT)} \end{cases} \quad (31)$$

Bisher blieb unberücksichtigt, daß im Falle der elektroakustischen Anregung - auf die sich alle weiteren Überlegungen beschränken, da im experimentellen Teil nur dieser Anregungsmechanismus zur Anwendung kommt - der elektrischen Impedanz des akustischen Resonators noch eine Kapazität parallelgeschaltet ist, die Eigenkapazität des Transducers. Dies hat zur Folge, daß neben den mechanischen Resonanzfrequenzen bei ω_n weitere Resonanzen beobachtet werden, bei denen zwar die elektrische Impedanz der gesamten Anordnung reell ist, der Resonator selbst aber nicht in Resonanz schwingt. Um sicherzustellen, daß die Meßfrequenz mit der Resonanzfrequenz des akustischen Resonators übereinstimmt, muß die Transducereigenkapazität kompensiert werden.

II Theorie der NAR

a) Übergangswahrscheinlichkeit

Es wird ein Kernspinsystem betrachtet, daß sich in einem statischen Magnetfeld befindet und zugleich eine Wechselwirkung mit seiner Umgebung besitzt, die bei Modulation durch eine Schallwelle in der Lage ist, Kernspinübergänge zu induzieren. Entwickelt man den Operator der Wechselwirkung zwischen Kernspins und ihrer Umgebung nach Phononerzeugungs- und Vernichtungsoperatoren, a_{λ}^{+} und a_{λ} , wobei λ den Phononmode charakterisiert, dann wird der so erhaltene Wechselwirkungsoperator als Kernspin-Phonon-Operator H_{s-p} bezeichnet. In linearer Näherung hat H_{s-p} die Form

$$H_{s-p} = \sum_{\lambda} [h_{s-p}^{(\lambda)} a_{\lambda} + (h_{s-p}^{(\lambda)})^{+} a_{\lambda}^{+}] \quad (1)$$

wobei $h_{s-p}^{(\lambda)}$ Funktion der Spinoperatoren und des zum Phononmode λ zugehörigen Wellenzahlvektors und Polarisationsvektors ist. Damit wird der Hamiltonoperator des Problems

$$H = (H_s)_0 + (H_p)_0 + H_{s-p}$$

$(H_s)_0$ ist der Hamiltonoperator des Spinsystems und $(H_p)_0$ der Hamiltonoperator des Phononfeldes.

Wird H_{s-p} als Störung aufgefaßt, dann liefert die erste Näherung der Dirac'schen Störungstheorie für die mit Absorption eines Phonons der Energie $\hbar\omega$ verbundene zeitbezogene Übergangswahrscheinlichkeit

$$W_{n_{\lambda} \rightarrow m', n_{\lambda}-1} = 2\pi \frac{g(\omega)}{\hbar^2} |\langle m', \dots, n_{\lambda}-1, \dots | H_{s-p} | \dots, n_{\lambda}, \dots, m \rangle|^2 \quad (2)$$

Dabei sind $|\dots, n_{\lambda}, \dots, m\rangle$, $|\dots, n_{\lambda}-1, \dots, m'\rangle$ Eigenzustände von $(H_s)_0 + (H_p)_0$ zum gleichen Energieeigenwert, n_{λ} die Besetzungszahl des Phononmodes λ und m, m' Eigenwerte des Spinoperators I_z ; $g(\omega)$ ist die Linienformfunktion.

Mit

$$a_{\lambda} |\dots, n_{\lambda}, \dots, m\rangle = \sqrt{n_{\lambda}} |\dots, n_{\lambda}-1, \dots, m\rangle$$

$$a_{\lambda}^{+} |\dots, n_{\lambda}, \dots, m\rangle = \sqrt{n_{\lambda}+1} |\dots, n_{\lambda}+1, \dots, m\rangle$$

ergibt sich aus (2)

$$W_{\substack{m \rightarrow m' \\ n_{\lambda} \rightarrow n_{\lambda}-1}} = 2\pi \frac{g(\omega)}{\hbar^2} \left| \sum_{\lambda} \sqrt{n_{\lambda}} \langle m' | h_{s-p}^{(\lambda)} | m \rangle \right|^2$$

Ist nur ein Phononmode λ besetzt, dann gilt mit den Abkürzungen $n_{\lambda} = n$ und $h_{s-p}^{(\lambda)} = h_{s-p}$

$$W_{\substack{m \rightarrow m' \\ n \rightarrow n-1}} = 2\pi \frac{g(\omega)}{\hbar^2} n \left| \langle m' | h_{s-p} | m \rangle \right|^2 \quad (3)$$

Ist $\Delta N_{mm'} = N_m - N_{m'}$, die Besetzungsdifferenz der Kernspinniveaus m, m' dann gilt für den zeitlichen Mittelwert $\bar{P}_K$ der vom Kernspinsystem absorbierten Leistung

$$\bar{P}_K = \hbar \omega \sum_{(m, m')} \Delta N_{mm'} W_{\substack{m \rightarrow m' \\ n \rightarrow n-1}}$$

oder bei vernachlässigbarer Sättigung und $\hbar \omega \ll kT$

$$\bar{P}_K = \frac{(\hbar \omega)^2}{kT} \frac{N_0}{2I+1} \sum_{(m, m')} W_{\substack{m \rightarrow m' \\ n \rightarrow n-1}} \quad (4)$$

Dabei ist N_0 die Anzahl der Kerne, die mit dem Phononfeld in Wechselwirkung stehen, I deren Spinquantenzahl, T die Temperatur und k die Boltzmannkonstante. Die Summation erfolgt über alle Wertepaare (m, m') mit der Energiedifferenz $\hbar \omega$. Setzt man (3) in (4) ein, dann ergibt sich mit der mittleren Schallenergiedichte $\bar{\rho}_a = n \hbar \omega / v_a$, wobei v_a das akustisch angeregte Probenvolumen ist,

$$\bar{P}_K = 2\pi \frac{N_0}{2I+1} \frac{\bar{\rho}_a v_a}{\hbar^2} \frac{\hbar \omega}{kT} g(\omega) \sum_{(m, m')} \left| \langle m' | h_{s-p} | m \rangle \right|^2 \quad (5)$$

b) Änderung der Phononverlustrate

In der NAR-Spektroskopie ist es üblich, die durch die Kernspindübergänge bedingte Änderung der akustischen Dämpfung α anzugeben. Bei der Berechnung der Dämpfungsänderung wird allerdings vorausgesetzt, daß die Schallgeschwindigkeit c konstant bleibt, was der experimentellen Erfahrung widerspricht. Aus diesem Grunde wird hier die Änderung der Phononverlustrate $1/\tau$ berechnet. τ ist dabei die Phononlebensdauer, definiert durch (s. Anhang A.I.13)

$$\bar{P} = \frac{1}{\tau} \bar{E}_a \quad (6)$$

Sie ist mit der akustischen Dämpfung durch die Gleichung $2\alpha c\tau = 1$ verknüpft. Mit (6) folgt aus (5) für die durch Kernspinübergänge bedingte Änderung $\Delta_K 1/\tau$ mit $\bar{\rho}_a v_a = \bar{E}_a$ und $\Delta_K \bar{P} = \bar{P}_K$

$$\Delta_K \frac{1}{\tau} = \frac{\bar{P}_K}{\bar{E}_a} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \frac{N_0}{2I+1} \frac{\hbar \omega}{kT} g(\omega) \sum_{(m,m')} |\langle m' | h_{s-p} | m \rangle|^2 \quad (7)$$

In dieser Gleichung kommt die Schallgeschwindigkeit c nicht explizit vor.

Zwischen der Phononlebensdauer τ , definiert durch (6), und dem Koeffizienten R in der Differentialgleichung (I.3) besteht die Relation

$$R \tau = 1 \quad (8)$$

Diese Beziehung ergibt sich unmittelbar aus der Bedeutung der Größen R und τ : Aus (I.3) folgt mit $f_e(x,t) = 0$

$$w(x,t) = w_0 e^{-tR/2} \cos(\omega t - kx + \varphi) \quad (9)$$

also ist $2/R$ die Zeitkonstante der Dämpfung bezogen auf die Teilchenauslenkung; τ ist nach (A.I.14) die Zeitkonstante des gleichen Dämpfungsvorganges bezogen auf die Energie. Da gilt $\bar{E}_a \sim \bar{w}^2$ muß $1/\tau = R$ sein.

Die Gleichungen (7) und (8) stellen den Zusammenhang her zwischen der Änderung der in χ_a enthaltenen makroskopischen Größe R und den Übergangselementen der Kernspinphononwechselwirkung.

c) Änderung der akustischen Suszeptibilität

In der Umgebung einer mechanischen Resonanzstelle ω_n gilt nach (I.19) und (I.20)

$$\chi'_a(\omega, \omega_n, R) = \frac{1}{\rho v_a} \frac{\omega_n^2 - \omega^2}{(\omega_n^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 R^2} \quad (10)$$

$$\chi''_a(\omega, \omega_n, R) = \frac{1}{\rho v_a} \frac{\omega R}{(\omega_n^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 R^2} \quad (11)$$

Entwickelt man (10) und (11) an der mechanischen Resonanzstelle in eine Taylorreihe nach den Größen ω , ω_n , R und bricht nach den linearen Gliedern ab, dann ergibt sich

$$\Delta \chi'_a = \left(\frac{\partial \chi'_a}{\partial \omega} \right)_o \Delta \omega + \left(\frac{\partial \chi'_a}{\partial \omega_n} \right)_o \Delta \omega_n + \left(\frac{\partial \chi'_a}{\partial R} \right)_o \Delta R \quad (12)$$

$$\Delta \chi''_a = \left(\frac{\partial \chi''_a}{\partial \omega} \right)_o \Delta \omega + \left(\frac{\partial \chi''_a}{\partial \omega_n} \right)_o \Delta \omega_n + \left(\frac{\partial \chi''_a}{\partial R} \right)_o \Delta R \quad (13)$$

Der Index o kennzeichnet die Entwicklungsstelle und es gilt

$$\left(\frac{\partial \chi''_a}{\partial \omega_n} \right)_o = \left(\frac{\partial \chi'_a}{\partial R} \right)_o = 0$$

$$\left(\frac{\partial \chi'_a}{\partial R} \right)_o = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \chi'_a}{\partial \omega} \right)_o = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial \chi'_a}{\partial \omega_n} \right)_o = -\frac{1}{\rho v_a} \left(\frac{1}{\omega_n^2} \right)_o$$

$$\left(\frac{\partial \chi''_a}{\partial \omega} \right)_o = \left(\frac{R}{\omega_n} \frac{\partial \chi''_a}{\partial R} \right)_o$$

Damit und mit (8) folgt aus (12) und (13) für die Änderung des Dispersions- und Absorptionsanteils (der Index o wird im folgenden unterdrückt)

$$\Delta \chi'_a = \frac{2 \tau^2}{\rho v_a} \frac{\Delta \omega_n - \Delta \omega}{\omega_n} \quad (14)$$

$$\Delta \chi''_a = -\frac{\tau}{\rho v_a \omega_n} \left(\frac{\Delta \omega}{\omega_n} + \frac{\Delta 1/\tau}{1/\tau} \right) \quad (15)$$

Hält man die Schallfrequenz ω konstant, dann sind die Gesamtänderungen

$\Delta \chi'_a$, $\Delta \chi''_a$ gleich den durch die Kerne hervorgerufenen Änderungen

$$\Delta \chi'_a = \Delta_K \chi'_a \quad \Delta \chi''_a = \Delta_K \chi''_a \quad (16)$$

Mit $\Delta \omega = 0$, $\Delta \omega_n = \Delta_K \omega_n$, $\Delta 1/\tau = \Delta_K 1/\tau$ folgt aus (14), (15) und (16)

$$\Delta_K \chi'_a = \frac{2 \tau^2}{\rho v_a \omega_n} \Delta_K \omega_n \quad (17)$$

$$\Delta_K \chi''_a = -\frac{\tau^2}{\rho v_a \omega_n} \Delta_K 1/\tau \quad (18)$$

Die Änderung des Dispersionsanteils von χ_a ist also proportional der Änderung der mechanischen Eigenfrequenz ω_n , die Änderung des Absorptionsanteils proportional der Änderung der Phononverlustrate $1/\tau$.

Synchronisiert man den schallerzeugenden Hochfrequenzsender auf eine mechanische Resonanzstelle, $\omega = \omega_n$, dann ergibt sich aus (10) $\chi'_a(\omega = \omega_n) = 0$ und

aus (14), (15) mit $\Delta\omega = \Delta\omega_n$, $\Delta\omega_n = \Delta_K \omega_n$ und $\Delta 1/\tau = \Delta_K 1/\tau$

$$\Delta\chi'_a = 0 \quad (19)$$

$$\Delta\chi''_a = - \frac{\tau}{\rho v_a \omega_n} \left(\frac{\Delta_K \omega_n}{\omega_n} + \frac{\Delta_K 1/\tau}{1/\tau} \right) \quad (20)$$

Mit (17), (18) und der mechanischen Güte $Q_n = \omega_n \tau$ (s. Anhang A.I) folgt aus (20)

$$\Delta\chi''_a = \Delta_K \chi''_a - \frac{1}{2 Q_n} \Delta_K \chi'_a \quad (21)$$

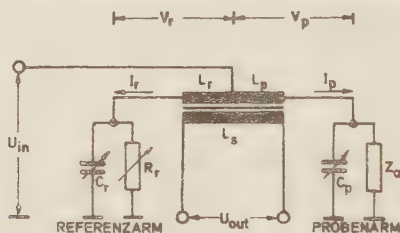
Bei Synchronisation auf eine mechanische Resonanzstelle enthält also $\Delta\chi''_a$ eine Mischung aus Dispersion und Absorption. Der Beitrag des Dispersionsanteils ist aufgrund des Faktors $1/Q_n$ vernachlässigbar, wenn $\Delta_K \chi'_a$ und $\Delta_K \chi''_a$ von gleicher Größenordnung sind.

Der Zusammenhang zwischen der Änderung der akustischen Suszeptibilität χ_a des Resonators und den durch NAR bewirkten Änderungen der Phononlebensdauer τ (NAR-Absorption) und der Eigenfrequenz ω_n (NAR-Dispersion) wird durch die Gleichungen (16) bis (21) hergestellt. Der Einfluß dieser Änderungen auf die meßbare Impedanz geht aus (I.29) bzw. (I.30) hervor. Das Meßverfahren wird in den Abschnitten III und IV erläutert.

Der Zusammenhang zwischen der Änderung $\Delta_K 1/\tau$ und den Übergangselementen des Operators der Spin-Phonon-Wechselwirkung wird durch (7) gegeben. Dagegen fehlt noch eine vollständige Theorie der NAR-Dispersion, die den Einfluß der Kernspinübergänge auf die $\omega \rightarrow k$ -Relation und damit auf ω_n liefert. Bisher liegen Teilergebnisse vor, die sich auf die Dipolkopplung in Metallen beziehen^{14,15)}. Dieser Wechselwirkungsanteil beruht darauf, daß in Leitern, die sich in einem statischen Magnetfeld befinden, mit dem Schallfeld ein kohärentes elektromagnetisches Feld¹⁶⁾ verknüpft ist.

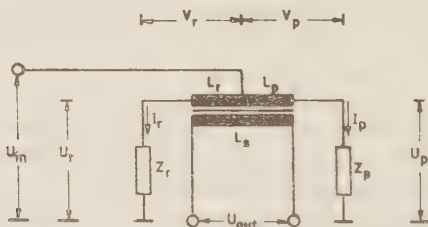
III Akustische Differentialbrücke

Ist Z_a die elektrische Impedanz des mechanischen Resonators mit Transducer, dann stellt die in Figur 1 dargestellte Schaltung eine akustische Differentialbrücke dar. Die Eigenkapazität des Transducers ist in C_p enthalten.



FIGUR 1

Bezeichnet man die Impedanz des Referenzarmes mit Z_r und die des Probenarmes mit Z_p , dann ergibt sich die in Figur 2 dargestellte Schaltung.



FIGUR 2

a) Brückenausgangsspannung

Da die von I_r und I_p hervorgerufenen Magnetfelder zueinander entgegengesetzt sind, gilt, sofern auf der Sekundärseite kein Strom fließt,

$$\left. \begin{aligned} V_r &= i\omega L_r I_r - i\omega M I_p \\ V_p &= i\omega L_p I_p - i\omega M I_r \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

und

$$U_r = U_{in} - V_r \quad , \quad U_p = U_{in} - V_p \quad (2)$$

Dabei sind $M = k_{rp} \sqrt{L_r L_p}$ die Gegeninduktivität der beiden Primärspulen und k_{rp} deren Kopplungsfaktor. Ein bestimmter Anteil der durch I_r und I_p erzeugten Magnetfelder koppelt nach L_s über. Sind N_r , N_p die Windungszahlen der beiden Primärspulen, N_s die Windungszahl der Sekundärspule und k_{rs} , k_{ps} die Kopplungskonstanten, dann gilt für die Sekundärspannung bei bestimmtem Windungssinn der Sekundärspule

$$U_{out} = N_s (i\omega L_p \frac{k_{ps}}{N_p} I_p - i\omega L_r \frac{k_{rs}}{N_r} I_r)$$

Das Minuszeichen ist dadurch bedingt, daß die von I_r und I_p erzeugten Magnetfelder zueinander entgegengesetzt gerichtet sind.

Die weiteren Überlegungen beschränken sich auf einen streng symmetrischen Transformator, der folgenden, in der Praxis gut zu realisierenden Bedingungen genüge

$$N_r = N_p, \quad L_r = L_p, \quad k_{rs} = k_{ps} = k_s \quad \text{und} \quad k_{rp} = 1.$$

In diesem Fall wird

$$U_{out} = i\omega L_p \frac{N_s}{N_p} k_s (I_p - I_r) \quad (3)$$

und

$$M = L_p, \quad V_r = -V_p. \quad (4)$$

Für die Ströme in den Brückenarmen $I_r = U_r / Z_r$, $I_p = U_p / Z_p$ folgt aus (1), (2) und (4)

$$I_r = \frac{U_{in}}{Z_r} \frac{1 + 2i\omega L_p / Z_p}{1 + i\omega L_p (1/Z_r + 1/Z_p)} \quad (5)$$

$$I_p = \frac{U_{in}}{Z_p} \frac{1 + 2i\omega L_p / Z_r}{1 + i\omega L_p (1/Z_r + 1/Z_p)} \quad (6)$$

und damit nach (3)

$$U_{out} = U_{in} k_s \frac{N_s}{N_p} i\omega L_p \frac{1/Z_p - 1/Z_r}{1 + i\omega L_p (1/Z_p + 1/Z_r)} \quad (7)$$

Im vorliegenden Fall gilt entsprechend Figur 1 und 2

$$1/Z_r = i\omega C_r + 1/R_r \quad (8)$$

und

$$1/Z_p = i\omega C_p + 1/Z_a \quad (9)$$

Dies eingesetzt in (7) liefert

$$U_{\text{out}} = U_{\text{in}} \cdot k \frac{N}{N_p} \frac{i \omega L_p}{1 - \omega^2 L_p (C_p + C_r) + i \omega L_p (1/Z_a + 1/R_r)} \frac{(1/Z_a - 1/R_r) + i \omega (C_p - C_r)}{1 - \omega^2 L_p (C_p + C_r) + i \omega L_p (1/Z_a + 1/R_r)} \quad (10)$$

Für alle mechanischen Resonanzstellen ω_n , die innerhalb der Halbwertsbreite des Transducers liegen, gilt für den in (I.25) definierten Kopplungsfaktor $\Gamma_E(\omega)$ näherungsweise $\Gamma_E(\omega_n) = \Gamma_E = \text{konstant}$ und damit nach (I.31)

$$Z_a(\omega_n) \approx \frac{\rho v_a}{\Gamma_E^2} R = R_a \quad (11)$$

wobei R_a unabhängig von ω_n ist. Damit hat der akustische Resonator für alle Resonanzstellen ω_n , die innerhalb der Halbwertsbreite von $\Gamma_E(\omega)$ liegen, in etwa die gleiche Impedanz R_a und es gilt nach (10), falls $C_p = C_r$ und $1/R_r \approx 1/R_a$ gewählt wird

$$U_{\text{out}}(\omega = \omega_n) \approx 0 \quad (12)$$

Außerhalb der mechanischen Resonanzstellen ist dagegen $|1/Z_a| \ll 1/R_r$. Aus (10) ergibt sich damit für $C_p = C_r$

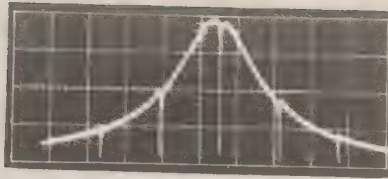
$$U_{\text{out}} \approx - U_{\text{in}} \cdot k \frac{N}{N_p} \frac{i \omega L_p 1/R_r}{(1 - 2 \omega^2 L_p C_p) + i \omega L_p 1/R_r} \quad (13)$$

und die Brückenausgangsspannung wird maximal, wenn $\omega = \omega_{\text{oo}}$ ist, mit $\omega_{\text{oo}}^2 = 1 / 2 L_p C_p$. Wird $\omega = \omega_{\text{oo}}$ gewählt, dann folgt aus (13)

$$U_{\text{out}}(\omega = \omega_{\text{oo}}) \approx - U_{\text{in}} \cdot k \frac{N}{N_p} \quad (14)$$

Brückeneingangs- und Brückenausgangsspannung sind demnach um 180° phasenverschoben.

Der geschilderte Sachverhalt wird durch das Experiment bestätigt, wie Figur 3 zeigt. Dort ist für $C_p = C_r$, $R_r \approx R_a$ die gleichgerichtete Brückenausgangsspannung als Funktion von ω aufgetragen. Ferner ist die Brücke so eingestellt worden, daß $\omega_{\text{oo}} / 2\pi = 8,8$ MHz ungefähr mit einer mechanischen Resonanzstelle zusammenfällt. Der mechanische Resonator ist ein KJ-Einkristall. Der Frequenzabstand der verschiedenen Resonanzstellen, der durch die erlaubten k-Werte (s. I.a) gegeben ist, beträgt etwa 120 kHz.



FIGUR 3

b) Spannung am Proben- und Referenzarm

Aus (2) und (4) folgt

$$U_r + U_p = 2 U_{in} \quad (15)$$

Ferner gilt nach (6) und (7)

$$U_p = I_p Z_p = U_{in} - \frac{N_p}{N_s} \frac{1}{k_s} U_{out} \quad (16)$$

und damit nach (15)

$$U_r = U_{in} + \frac{N_p}{N_s} \frac{1}{k_s} U_{out} \quad (17)$$

Da für $C_p = C_r$ und $R_r \approx R_a$ an den mechanischen Resonanzstellen nach (12) gilt $U_{out} \approx 0$, folgt hieraus

$$U_r(\omega = \omega_n) \approx U_{in}$$

$$U_p(\omega = \omega_n) \approx U_{in}$$

An den mechanischen Resonanzstellen sind demnach die Transducerspannung und die Spannung am Referenzarm ungefähr gleich der Brückeneingangsspannung und mit dieser in Phase. Außerhalb einer mechanischen Resonanzstelle besitzt U_{out} für $\omega^2 = \omega_{00}^2 = 1/2 L_p C_p$ nach (13) ein Maximum und ist nach (14) gegenphasig zur Brückeneingangsspannung. Folglich wird dort nach (16) U_p maximal und U_r nach (17) minimal und es gilt mit (14)

$$U_r(\omega = \omega_{00}) \approx 0$$

$$U_p(\omega = \omega_{00}) \approx 2 U_{in}$$

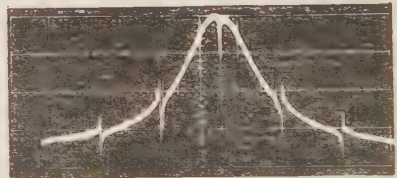
Der geschilderte Sachverhalt wird durch das Experiment bestätigt, wie die Figuren 4 bis 6 zeigen. Die Aufnahmen sind mit der gleichen Probe und unter den gleichen Bedingungen wie in Figur 3 entstanden. In Figur 4 sind die gleichgerichtete Spannung am Probenarm und Referenzarm als Funktion von ω aufgetragen. Die obere Kurve gibt die Probenspannung, die untere Kurve die Spannung am Referenzarm wieder. In Figur 5 ist die Referenzspannung und in Figur 6 die Probenspannung noch einmal vergrößert dargestellt.



FIGUR 4



FIGUR 5



FIGUR 6

c) Eingangsimpedanz der Brücke

Für die Eingangsimpedanz der Brücke gilt (s. Figur 2)

$$Z_b = \frac{U_{in}}{I_r + I_p}$$

und damit nach (5) und (6)

$$Z_b = \frac{1 + i\omega L_p (1/Z_r + 1/Z_p)}{1/Z_r (1 + i2\omega L_p 1/Z_p) + 1/Z_p (1 + i2\omega L_p 1/Z_r)} \quad (18)$$

Ist $\omega = \omega_n$, dann ist im abgestimmten Zustand der symmetrischen Brücke ($R_r = R_a$, $C_r = C_p$) $Z_r = Z_p$ und nach (8) und (18)

$$Z_b = \frac{Z_r}{2} = \frac{1}{2} \frac{1}{1/R_r + i\omega_n C_r} \quad (19)$$

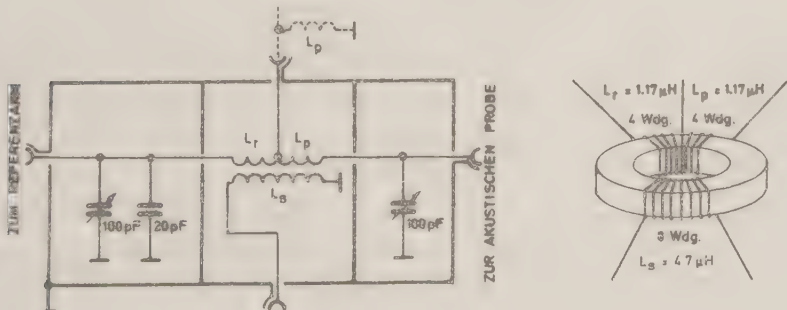
Für die verwendete KJ-Probe ist $R_a = 2 \text{ k}\Omega$. Mit $R_r = R_a$, $C_p = C_r \approx 100 \text{ pF}$ und $\omega_n/2\pi = 10 \text{ MHz}$ folgt eine Eingangsimpedanz von $|Z_b| \approx 160 \Omega$. Schaltet man dagegen dem Brückeneingang eine Spule der Induktivität L_r ($L_r = L_p$) parallel, dann wird nach (19) die Eingangsimpedanz reell, falls $\omega^2 = \omega_n^2 = 1/2 L_p C_p$ gewählt wird und es gilt

$$Z_b = \frac{R_r}{2} = \frac{R_a}{2}$$

Damit ist der Generatorinnenwiderstand von 50Ω gegen die Brückeneingangsimpedanz vernachlässigbar und die Brückeneingangsspannung kann als konstant angesehen werden.

d) Konstruktion der Brücke

Der Aufbau der Brücke und des Differentialtransformators sind in Figur 7 dargestellt. Primär- und Sekundärwicklung befinden sich auf einem ringförmigen Ferritkern (Valvo) mit rechteckigem Querschnitt. Die gemessenen Kopplungsfaktoren sind $k_{rp} = 1$ und $k_{rs} = k_{ps} = k_s = 0,7$. Mit dem angegebenen Transformator ist die Brücke im Frequenzbereich von 8,5 MHz bis 11 MHz für NAR-Untersuchungen geeignet.



FIGUR 7

IV Differentialbrücke als NAR-Detektor

Wird $\omega = \omega_o = \omega_n$ gewählt, wobei ω_o der Gleichung $1 - \omega_o^2 L_p (C_p + C_r) = 0$ genügt, dann gilt nach (III.11) $1/Z_a = 1/R_a$ und damit nach (III.10)

$$U_{out} = U_{in} k_s \frac{N_s}{N_p} \frac{(1/R_a - 1/R_r) + i\omega(C_p - C_r)}{1/R_a + 1/R_r} \quad (1)$$

Entwickelt man (III.10) nach den Größen ω , $1/Z_a$ in eine Taylorreihe und bricht nach den linearen Gliedern ab, dann ergibt sich

$$\Delta U_{out} = \left(\frac{\partial U_{out}}{\partial 1/Z_a} \right)_o \Delta(1/Z_a) + \left(\frac{\partial U_{out}}{\partial \omega} \right)_o \Delta\omega \quad (2)$$

Der Index o kennzeichnet dabei die Entwicklungsstelle ($\omega = \omega_o = \omega_n$, $1/Z_a = 1/R_a$). Nach (III.10) gilt

$$\left(\frac{\partial U_{out}}{\partial \omega} \right)_o = 0$$

$$\left(\frac{\partial U_{out}}{\partial 1/Z_a} \right)_o = U_{in} k_s \frac{N_s}{N_p} \frac{2/R_r - i\omega_o(C_p - C_r)}{(1/R_a + 1/R_r)^2}$$

Dies eingesetzt in (2) liefert mit (I.29) und (I.11) für konstante Brückeneingangsspannung

$$\Delta U_{out} = U_{in} k_s \frac{N_s}{N_p} \frac{\Gamma_E^2 \omega_o}{(1/R_a + 1/R_r)^2} \left\{ \left[\frac{2}{R_r} \Delta\chi_a'' + \omega_o(C_p - C_r) \Delta\chi_a' \right] + i \left[\frac{2}{R_r} \Delta\chi_a' - \omega_o(C_p - C_r) \Delta\chi_a'' \right] \right\} \quad (3)$$

Als Folge von Kernspinübergängen tritt nach II.c eine Änderung von χ_a und damit nach (3) auch eine Änderung der Brückenausgangsspannung auf, die nach Verstärkung mit verschiedenen Methoden nachgewiesen werden kann. Wird das den Termabstand des Spinsystems bestimmende Magnetfeld moduliert, dann ist $\Delta\chi_a$ und damit nach (3) auch ΔU_{out} amplitudenmoduliert.

Das einfachste Nachweisverfahren von ΔU_{out} ist die Demodulation an einer Diode mit quadratischer Kennlinie. Ist VU_{out} die verstärkte Brückenausgangsspannung, dann gilt für den Gleichspannungsanteil der Diodenausgangsspannung $U_D \sim v^2 |U_{out}|^2/2$ und für deren Änderung

$$\Delta U_D \sim v^2 \text{Re}(U_{out}^* \Delta U_{out}) \quad (4)$$

Ist ΔU_{out} amplitudenmoduliert, dann ist es nach (4) auch ΔU_D und es ist daher möglich ΔU_D mit einer Lock-In-Technik nachzuweisen. Wesentlicher Nachteil dieser Methode ist, daß im abgestimmten Zustand der Brücke kein NAR-Signal nachgewiesen werden kann, da dann nach (1) $U_{\text{out}} = 0$ und damit nach (4) auch $\Delta U_D = 0$ ist.

Diese Schwierigkeit kann umgangen werden, wenn in einer Addierstufe die Brückeneingangsspannung phasenverschoben zur verstärkten Brückenausgangsspannung hinzugemischt wird und dann die Summenspannung an einer Diode mit quadratischer Kennlinie gleichgerichtet wird. Für die Diodenausgangsspannung $U_D^{(A)}$ gilt dann, wenn $U_{\text{in}}(\varphi)$ die um den Winkel φ gegen die Brückeneingangsspannung U_{in} verschobene Spannung ist $U_D^{(A)} \sim |VU_{\text{out}} + U_{\text{in}}(\varphi)|^2/2$, oder mit $U_{\text{in}}(\varphi) = U_{\text{in}} e^{i\varphi}$, $U_D^{(A)} \sim \frac{1}{2}(|U_{\text{in}}|^2 + V^2|U_{\text{out}}|^2 + 2V \operatorname{Re}(U_{\text{in}}^* U_{\text{out}} e^{-i\varphi}))$. Für die Änderung der Diodenausgangsspannung folgt hieraus bei fester Brückeneingangsspannung U_{in}

$$\Delta U_D^{(A)} \sim V^2 \operatorname{Re}\{U_{\text{out}}^* \Delta U_{\text{out}}\} + V \operatorname{Re}\{U_{\text{in}}^* e^{-i\varphi} \Delta U_{\text{out}}\} \quad (5)$$

Ist ΔU_{out} amplitudenmoduliert, so ist es nach (5) auch $\Delta U_D^{(A)}$. Wird die Brücke abgestimmt ($U_{\text{out}} \approx 0$ bzw. $|VU_{\text{out}}| \ll |U_{\text{in}}|$), dann ergibt sich aus (5)

$$\Delta U_D^{(A)} \sim V \operatorname{Re}\{U_{\text{in}}^* e^{-i\varphi} \Delta U_{\text{out}}\} \quad (6)$$

und es ist auch im abgestimmten Zustand der Brücke möglich, akustische Kernresonanz nachzuweisen.

Eine weitere Möglichkeit stellt die multiplikative Mischung dar, bei der die Brückeneingangsspannung nach Phasendrehung um den Winkel φ ($U_{\text{in}} \rightarrow U_{\text{in}}(\varphi)$) multiplikativ mit der verstärkten Brückenausgangsspannung VU_{out} gemischt wird. In diesem Fall gilt für den Gleichspannungsanteil der Mischerausgangsspannung U_{mix} (s. hierzu Anhang A.II)

$$U_{\text{mix}} \sim V \operatorname{Re}\{U_{\text{in}}^* U_{\text{out}} e^{-i\varphi}\} \quad (7)$$

und damit bei fester Brückeneingangsspannung U_{in}

$$\Delta U_{\text{mix}} \sim V \operatorname{Re}\{U_{\text{in}}^* e^{-i\varphi} \Delta U_{\text{out}}\} \quad (8)$$

Ist ΔU_{out} amplitudenmoduliert, dann ist es, wie in den anderen Fällen, auch ΔU_{mix} . Bemerkenswert ist, daß ΔU_{mix} auch bei verstimmter Brücke unabhängig von U_{out} ist.

a) Nachweis mit Diode

Aus (4) mit (1) und (3) folgt

$$\Delta U_D \sim |vU_{in}|^2 \frac{(k \frac{\Gamma_N}{s} \frac{N_s}{N_p})^2}{(1/R_a + 1/R_r)^3} \omega_o \left\{ \left[\frac{2}{R_r} \left(\frac{1}{R_a} - \frac{1}{R_r} \right) - \omega_o^2 (C_p - C_r)^2 \right] \Delta \chi_a'' + \right. \\ \left. + [\omega_o (C_p - C_r) \left(\frac{1}{R_a} + \frac{1}{R_r} \right)] \Delta \chi_a' \right\} \quad (9)$$

Da im abgestimmten Zustand der Brücke ($C_p = C_r$, $R_r = R_a$) die Signalspannung Null ist, muß die Brücke zum Nachweis akustischer Kernresonanz verstimmt werden. Im allgemeinen tritt dann aber nach (9) eine Mischung von Absorptions- und Dispersionssignalen auf. Wählt man dagegen $C_p = C_r$ und $R_r \neq R_a$, dann folgt aus (9)

$$\Delta U_D \sim |vU_{in}|^2 \frac{(k \frac{\Gamma_N}{s} \frac{N_s}{N_p})^2}{(1/R_r + 1/R_a)^3} \frac{2}{R_r} \left(\frac{1}{R_a} - \frac{1}{R_r} \right) \omega_o^2 \Gamma_E^2 \Delta \chi_a''$$

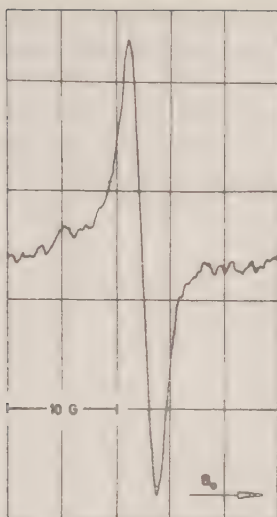
Da die genaueste Meßmethode die Nullmethode ist, läßt sich der abgestimmte Zustand der Brücke experimentell gut realisieren. Um die Voraussetzung $C_p = C_r$, $R_r \neq R_a$ zu erfüllen, wird man daher zunächst die Brücke abstimmen und dann R_r verändern. Da aber eine Variation von R_r auch mit einer Änderung der Potentiometerkapazität verbunden ist, läßt sich $C_p = C_r$ nur zufällig verwirklichen. Aus diesem Grunde ist diese Einstellung für die Untersuchung von akustischen Absorptionssignalen ungeeignet.

Ein wesentlich eleganteres Verfahren, mit dem sich allerdings nur Absorptionssignale gewinnen lassen, stellt folgende Methode dar. Wird der Hochfrequenzgenerator auf eine mechanische Resonanzstelle synchronisiert und die Zeitkonstante der Frequenzregelung τ_w so klein gewählt, daß stets $\omega = \omega_n(t)$ erfüllt ist, dann gilt nach (II.19) und (II.21)

$$\Delta \chi_a' = 0 \quad \text{und} \quad \Delta \chi_a'' \approx \Delta_K \chi_a'' \quad (10)$$

Diese Forderung ist in der Praxis nur näherungsweise erfüllbar. Durch Wahl der Regelzeitkonstanten τ_w läßt sich aber erreichen, daß $|\Delta \chi_a'| \ll |\Delta \chi_a''|$ gilt. Wird weiterhin die Brücke so eingestellt, daß $R_r = R_a$ und $\omega_o |C_p - C_r| |\Delta \chi_a''| \gg \frac{2}{R_r} |\Delta \chi_a'|$, dann ergibt sich aus (9) mit (10) für die Signalspannung

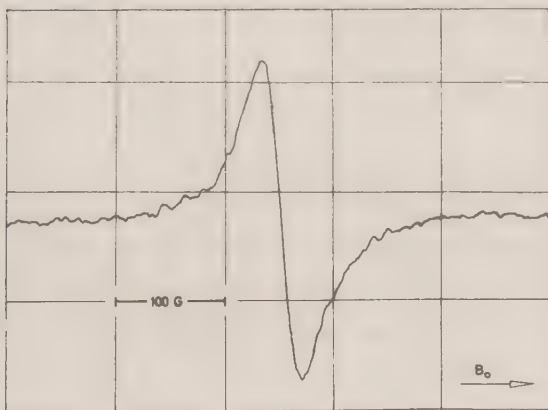
$$\Delta U_D \sim - \frac{|vU_{in}|^2}{8} R_a^3 \omega_o^3 (C_p - C_r)^2 \Gamma_E^2 \Delta_K \chi_a''$$



FIGUR 8

Differenzierte NAR-Absorptionskurve für Übergänge $\Delta m = 2$ von J in einkristallinem Kaliumjodid, detektiert mit Diode bei kapazitiv verstimmter Brücke und schneller Frequenzregelung ($\tau_w = 5 \cdot 10^{-3}$ s). Longitudinaler Schall längs der [100]-Achse, Feldmodulationsamplitude 0,75 G,

$\nu_{\text{Mod}} = 37$ Hz. $B_0 = 5,81$ kG,
 $\omega_n / 2\pi = 9,92$ MHz, $T = 303$ K, $\tau_L = 3$ s.



FIGUR 9

Differenzierte NAR-Absorptionskurve für Übergänge $\Delta m = 2$ von Ta in einkristallinem Tantal, detektiert mit Diode bei kapazitiv verstimmter Brücke und schneller Frequenzregelung ($\tau_w = 5 \cdot 10^{-3}$ s). Longitudinaler Schall längs der [110]-Achse, Feldmodulationsamplitude 7,5 G, $\nu_{\text{Mod}} = 37$ Hz. $B_0 = 8,59$ kG,
 $\omega_n / 2\pi = 8,87$ MHz, $T = 303$ K, $\tau_L = 3$ s.

Die Figuren 8 und 9 zeigen bei kapazitiv verstimmter Brücke die differenzierten Absorptionssignale von KJ und Ta für akustische Kernspinübergänge $\Delta m = 2$ bei Zimmertemperatur. Die Schallfrequenz $\omega_n/2\pi$ ist 9,9150 MHz bei KJ und 8,8740 MHz bei Ta. Die Ausbreitung des longitudinalen Schalls erfolgt bei KJ in der [100]-Richtung und bei Ta längs der [110]-Achse. Die Zeitkonstante des Lock-In $\tau_L = 3$ s und die der Frequenzregelung $\tau_w = 5 \cdot 10^{-3}$ s, bei einer Modulationsfrequenz $\nu_{\text{Mod}} = 37$ Hz.

b) Additive Mischung bei abgestimmter Brücke

Aus (6) ergibt sich für $\varphi = 0$

$$\Delta U_D^{(A)} \sim v \operatorname{Re}\{U_{\text{in}}^* \Delta U_{\text{out}}\}$$

Damit wird nach (3)

$$\Delta U_D^{(A)} \sim \frac{v}{2} |U_{\text{in}}|^2 k_s \frac{N_s}{N_p} R_a \Gamma_E^2 \omega_o \Delta \chi_a'' \quad (11)$$

und die Brücke liefert für $\Delta \chi_a'' = \Delta_K \chi_a''$ Absorptionssignale.

Wird $\varphi = \pi/2$ gewählt, dann gilt nach (6)

$$\Delta U_D^{(A)} \sim v \operatorname{Im}\{U_{\text{in}}^* \Delta U_{\text{out}}\}$$

und damit nach (3)

$$\Delta U_D^{(A)} \sim \frac{v}{2} |U_{\text{in}}|^2 k_s \frac{N_s}{N_p} R_a \Gamma_E^2 \omega_o \Delta \chi_a'$$

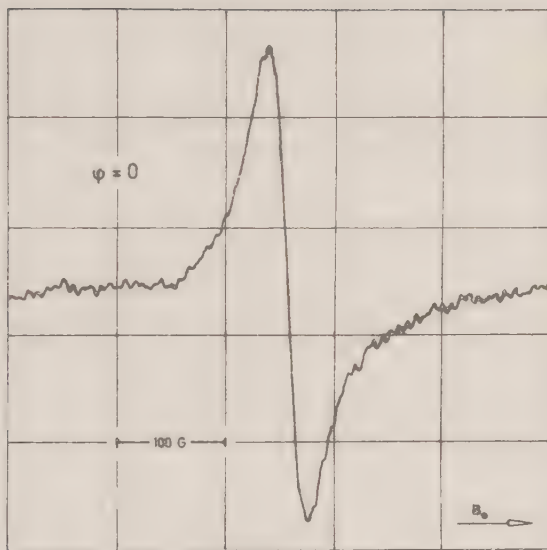
und die Brücke liefert für $\Delta \chi_a' = \Delta_K \chi_a'$ Dispersionssignale.

Wird der Hochfrequenzgenerator auf eine mechanische Resonanzstelle synchronisiert und die Regelzeit τ_w so kurz gewählt, daß $|\Delta \chi_a'| \ll |\Delta \chi_a''|$ erfüllt ist, dann gilt (10) und für $\varphi = 0$ nach (11)

$$\Delta U_D^{(A)} = \Delta_K U_D^{(A)} \sim \frac{v}{2} |U_{\text{in}}|^2 k_s \frac{N_s}{N_p} R_a \Gamma_E^2 \omega_o \Delta_K \chi_a''$$

Für Ta zeigt Figur 10 ein Schreiberprotokoll für $\tau_w = 5 \cdot 10^{-3}$ s und $\varphi = 0$ bei abgestimmter Brücke und sonst gleichen Parametern wie in Figur 9.

Zur Darstellung des Dispersionssignals muß die Zeitkonstante der Frequenzregelung genügend groß gewählt werden, damit $\Delta \chi_a'$ nicht verschwindet. In



FIGUR 10

Differenzierte NAR-Absorptionskurve für Übergänge $\Delta m = 2$ von Ta in einkristallinem Tantal bei abgestimmter Brücke, additiver Mischung und schneller Frequenzregelung ($\tau_w = 5 \cdot 10^{-3}$ s). Longitudinaler Schall längs der [110]-Achse, Feldmodulationsamplitude 7,5 G, $\nu_{\text{Mod}} = 37$ Hz. $B_0 = 8,59$ kG, $\omega_n / 2\pi = 8,87$ MHz, $T = 303$ K, $\tau_L = 3$ s.



FIGUR 11

Differenzierte NAR-Kurven für Übergänge $\Delta m = 2$ von Ta in einkristallinem Tantal bei abgestimmter Brücke, additiver Mischung und langsamer Frequenzregelung ($\tau_w = 0,1$ s). Longitudinaler Schall längs der $[110]$ -Achse, Feldmodulationsamplitude 7,5 G, $\nu_{\text{Mod}} = 37$ Hz. $B_0 = 8,59$ kG, $\omega_n/2\pi = 8,87$ MHz, $T = 303$ K, $\tau_L = 10$ s. Das obere Bild gibt die Absorptionskurve, das untere Bild die Dispersionskurve wieder.

diesem Fall tragen naturgemäß Instabilitäten der Brücke und des akustischen Resonators stärker zum Signal bei. Das Dispersionssignal ist besonders anfällig gegen Störungen, da χ'_a in der Umgebung einer mechanischen Resonanzstelle die größte Steigung besitzt und andererseits der erste Term in (5) bei Schwankungen des akustischen Verlustwiderstandes (Temperaturdrift, Magnetfeldabhängigkeit), und damit von U_{out} , bevorzugt Absorptionssignale liefert, wodurch die Kurvenform verfälscht wird.

In Figur 11 sind die NAR-Absorptions- und NAR-Dispersionskurven für Ta dargestellt. Die Zeitkonstante der Frequenzregelung ist 0,1 s und die des Lock-In 10 s. Der Feldhub ist um den Faktor 2 kleiner als in den Figuren 9 und 10.

c) Multiplikative Mischung

Aus (8) mit (3) folgt für $\varphi = 0$

$$\Delta U_{mix} \sim v |U_{in}|^2 k_s \frac{N_s}{N_p} \frac{\Gamma_E^2 \omega_o}{(1/R_a + 1/R_r)^2} \left\{ \frac{2}{R_r} \Delta \chi''_a + \omega_o (C_p - C_r) \Delta \chi'_a \right\}$$

und für $\varphi = \pi/2$

$$\Delta U_{mix} \sim v |U_{in}|^2 k_s \frac{N_s}{N_p} \frac{\Gamma_E^2 \omega_o}{(1/R_a + 1/R_r)^2} \left\{ \frac{2}{R_r} \Delta \chi'_a - \omega_o (C_p - C_r) \Delta \chi''_a \right\}$$

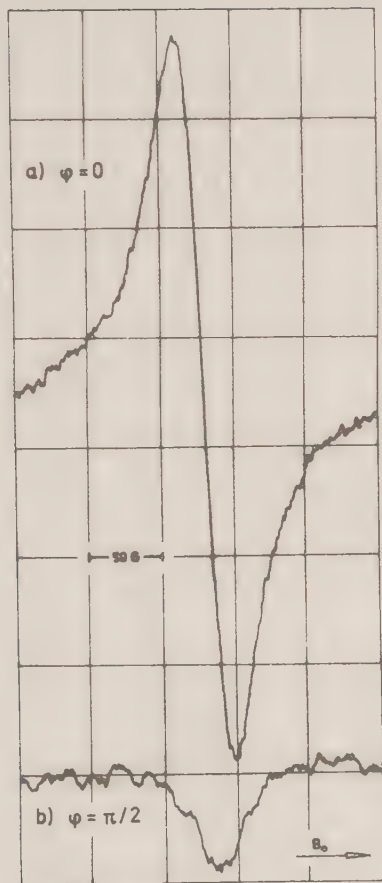
Im abgestimmten Zustand der Brücke ergeben sich daraus mit $\Delta \chi''_a = \Delta \chi''_K$ und $\Delta \chi'_a = \Delta \chi'_K$ für $\varphi = 0$ Absorptionssignale und für $\varphi = \pi/2$ Dispersionssignale.

Wird der Hochfrequenzgenerator auf eine mechanische Resonanzstelle synchronisiert und die Regelzeit so kurz gewählt, daß $|\Delta \chi'_a| \ll |\Delta \chi''_a|$ gilt, dann liefert die Brücke im wesentlichen nur Absorptionssignale. Figur 12 zeigt für $\tau_w = 5 \cdot 10^{-3}$ s und $\varphi = 0$ ein Schreiberprotokoll bei abgestimmter Brücke unter sonst gleichen Bedingungen wie in Figur 10. In Figur 13a ist die gleiche Kurve, aber bei geänderter Schreibergeschwindigkeit und bei halbem Feldhub noch einmal dargestellt. Figur 13b zeigt bei etwa dreihundert mal größerer Empfindlichkeit die Restdispersion, gemessen bei $\varphi = \pi/2$, $\tau_L = 30$ s, unter sonst gleichen Bedingungen wie in Figur 13a. Die Restdispersion ist also noch nachweisbar, was für die Empfindlichkeit der Brückenmethode und des Nachweisverfahrens spricht. In Figur 14 sind die NAR-Absorptions- und NAR-Dispersionskurven für Ta bei abgestimmter Brücke und $\tau_w = 0,1$ s wiedergegeben. Die Parameter sind die gleichen wie in Figur 11.



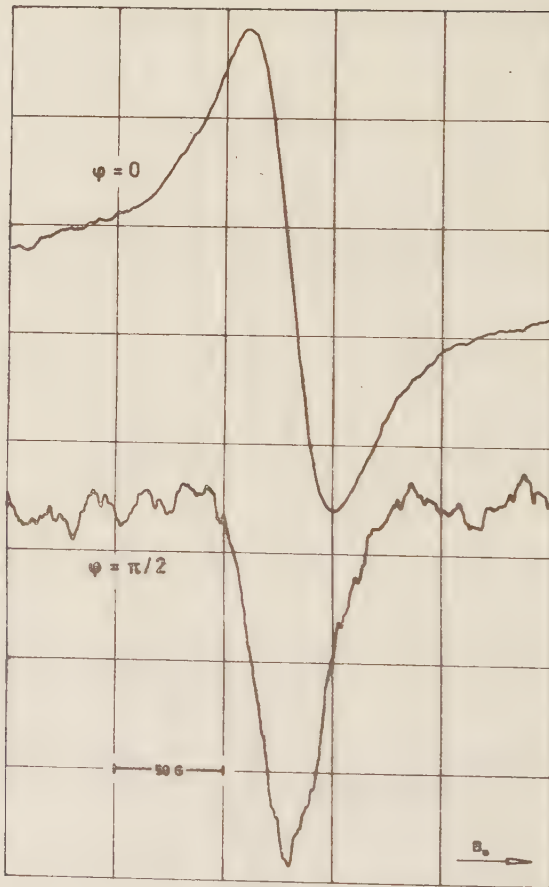
FIGUR 12

Differenzierte NAR-Absorptionskurve für Übergänge $\Delta m = 2$ von Ta in einkristallinem Tantal bei abgestimmter Brücke, multiplikativer Mischung und schneller Frequenzregelung ($\tau_w = 5 \cdot 10^{-3}$ s). Longitudinaler Schall längs der [110]-Achse, Feldmodulationsamplitude 7,5 G, $\nu_{\text{Mod}} = 37$ Hz. $B_0 = 8,59$ kG, $\omega_n / 2\pi = 8,87$ MHz, $T = 303$ K, $\tau_L = 3$ s.



FIGUR 13

Differenzierte NAR-Kurven für Übergänge $\Delta m = 2$ von Ta in einkristallinem Tantal bei abgestimmter Brücke, multiplikativer Mischung und schneller Frequenzregelung ($\tau_w = 5 \cdot 10^{-3}$ s). Longitudinaler Schall längs der $[110]$ -Achse, Feldmodulationsamplitude 7,5 G, $\nu_{\text{Mod}} = 37$ Hz. $B_0 = 8,59$ kG, $\omega_n/2\pi = 8,87$ MHz, $T = 303$ K; $\tau_L = 3$ s für a), $\tau_L = 30$ s für b). Das obere Bild (a) gibt die Absorptionskurve, das untere Bild (b) die Restdispersionskurve wieder.



FIGUR 14

Differenzierte NAR-Kurven für Übergänge $\Delta m = 2$ von Ta in einkristallinem Tantal bei abgestimmter Brücke, multiplikativer Mischung und langsamer Frequenzregelung ($\tau_w = 0,1$ s). Longitudinaler Schall längs der $[110]$ -Achse, Feldmodulationsamplitude 7,5 G, $\nu_{\text{Mod}} = 37$ Hz. $B_0 = 8,59$ kG, $\omega_n/2\pi = 8,87$ MHz, $T = 303$ K, $\tau_L = 10$ s. Das obere Bild gibt die Absorptionskurve, das untere Bild die Dispersionskurve wieder.

Der Vergleich der Figuren 11 und 14 zeigt vor allem am Beispiel der NAR-Dispersion, daß das multiplikative Mischverfahren weniger störanfällig ist als das additive Mischverfahren. Darüber hinaus zeichnet es sich durch höhere Nachweisempfindlichkeit aus. (Bei additiver Mischung war es z.B. nicht möglich, die Restdispersion nachzuweisen.)

V Das akustische Brückenspektrometer

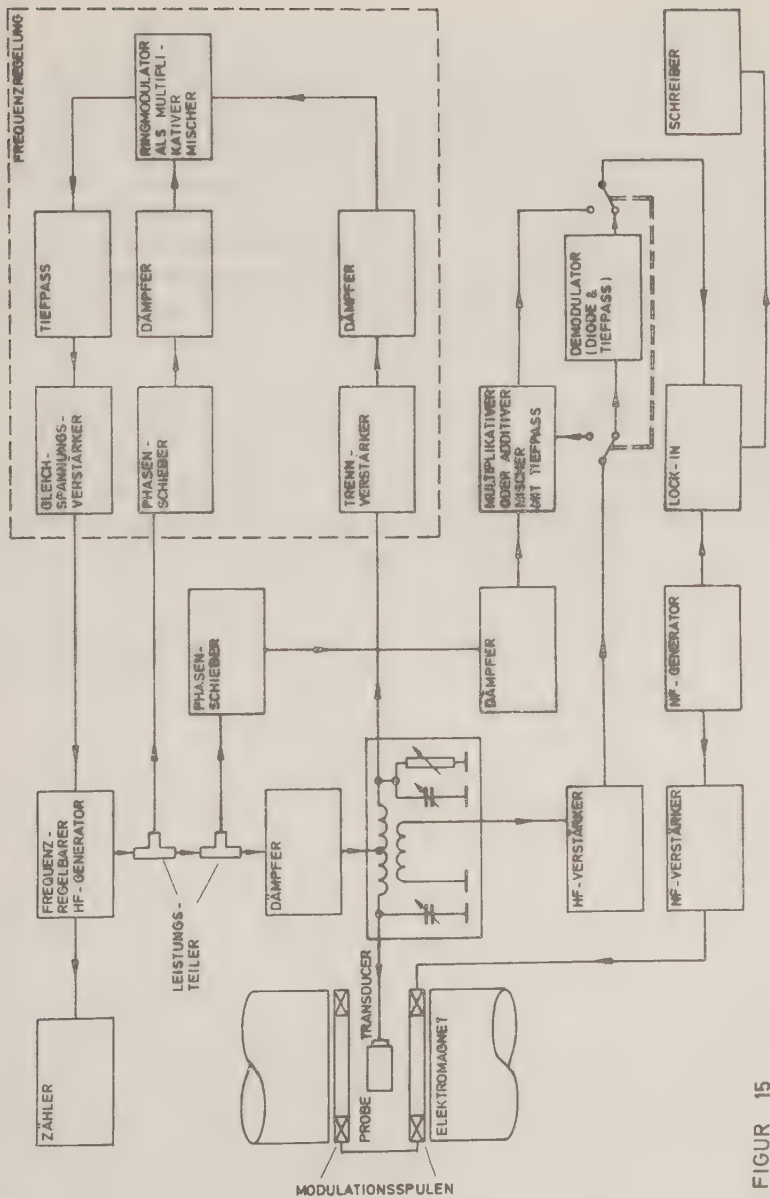
Das Blockschaltbild des Brückenspektrometers ist in Figur 15 dargestellt. Es besteht aus zwei wesentlichen Funktionsgruppen, von denen die eine dem NAR-Nachweis und die andere der Frequenzregelung dient.

a) NAR - Nachweis

Von einem Hochfrequenzgenerator, dessen Frequenz linear durch eine äußere Spannung regelbar ist, wird über den Transducer im mechanischen Resonator der gewünschte akustische Mode angeregt. Stimmen Kernspinübergangsfrequenz und Generatorfrequenz überein, dann ändert sich infolge der Kernspinübergänge die Brückenausgangsspannung (s. Kapitel IV). Da das Magnetfeld moduliert wird ($\nu_{\text{Mod}} = 37 \text{ Hz}$), ist die Signalspannung amplitudenmoduliert. Sie wird nach Verstärkung ($V = 30$) und anschließender Demodulation (Diode, additive Mischung oder multiplikative Mischung) mit einem phasenempfindlichen Gleichrichter (Lock-In) nachgewiesen. Damit der Brückenausgangsstrom vernachlässigbar ist, was in Kapitel III vorausgesetzt wurde, wird ein Hochfrequenzverstärker hoher Eingangsimpedanz (etwa $100 \text{ k}\Omega$) verwendet.

b) Frequenzregelung

Da die Halbwertsbreite des mechanischen Resonators (Güte sowohl bei Ta als auch KJ etwa 20 000) und damit des Brückenausgangs nur einige hundert Hertz beträgt, führen Temperaturschwankungen und damit verbundene Resonanzfrequenzverschiebungen (Temperaturkoeffizient $\Delta\omega_n / 2\pi\Delta T$ bei $T = 300 \text{ K}$ für KJ etwa 4 kHz/K und für Ta etwa 400 Hz/K bei einer Frequenz $\omega_n / 2\pi \approx 10 \text{ MHz}$) zu störenden Amplitudenschwankungen der Brückenausgangsspannung. Aus diesem Grunde wird die Probe mit einem Thermostaten auf $1/10 \text{ K}$ stabilisiert und gleichzeitig der Hochfrequenzgenerator automatisch auf die mechanische Resonanzfrequenz eingestellt. Dies geschieht mit einem Ringmodulator¹⁷⁾. Als Diskriminatorkurve wird die Dispersionskurve des mechanischen Resonators verwendet (s. Anhang A.II und dort Figur 16). Der Tiefpaß dient zum Absieben der Hochfrequenz und legt die Zeitkonstante der Regelung fest.



FIGUR 15

VI Zusammenfassung

Mit dieser Arbeit ist gezeigt, daß ein Brückenspektrometer zum Nachweis akustischer Kernspinübergänge geeignet ist. Das Signal-Rausch-Verhältnis des hier beschriebenen Spektrometers ist mindestens vergleichbar mit dem des Marginal-Oszillator-Spektrometers, dem bisher die höchste Nachweisempfindlichkeit zugeschrieben wird; bei Ta war das Signal-Rausch-Verhältnis der Brücke sogar besser. Der Brückendetektor läßt schlüssige Signalanalysen zu und die Nachweisempfindlichkeit ist nicht amplitudenabhängig. NAR-Absorption und NAR-Dispersion können getrennt nachgewiesen werden. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, daß der Einsatz von Brückendetektoren für NAR-Untersuchungen möglich und sinnvoll ist.

Hauptschwierigkeit beim Aufbau von Differentialbrücken ist die in weiten Frequenzbereichen erforderliche Symmetrie und geringe Streuung des Übertragers. Für Messungen bei höheren Frequenzen empfiehlt es sich daher, auch andere Brückendetektoren in Erwägung zu ziehen. Theoretische Überlegungen und erste erfolgreiche Messungen mit einer Doppel-T-Brücke zeigen, daß auch dieser Brückentyp als NAR-Detektor geeignet ist ¹⁸⁾.

Literatur

- 1) A. Kastler, *Experientia* 8, 1 (1952)
- 2) S.A. Al'tshuler, *Sov.Phys.JETP* 1, 37 (1955)
- 3) D.I. Bolef, M. Menes, *Phys.Rev.* 114, 1441 (1959)
- 4) D.I. Bolef, in *Physical Acoustics IV.A*, ed. W.P. Mason, Academic Press (1966)
- 5) D.I. Bolef, J.G. Miller, in *Physical Acoustics VIII*, ed. W.P. Mason and R.N. Thurston, Academic Press (1971)
- 6) R.L. Melcher, D.I. Bolef, J.B. Merry, *Rev.Sci.Instr.* 39, 1613 (1968)
- 7) R.L. Melcher, D.I. Bolef, J.B. Merry, *Rev.Sci.Instr.* 39, 1618 (1968)
- 8) D.I. Bolef, J. De Klerk, R.B. Gosser, *Rev.Sci.Instr.* 33, 631 (1962)
- 9) R.G. Leisure, D.I. Bolef, *Rev.Sci.Instr.* 39, 199 (1968)
- 10) R.L. Melcher, D.I. Bolef, *Phys.Rev.Letters* 20, 1338 (1968)
- 11) J.G. Miller, D.I. Bolef, *Rev.Sci.Instr.* 40, 915 (1969)
- 12) J.B. Merry, D.I. Bolef, *Phys.Rev. B* 4, 1572 (1971)
- 13) z.B. T.F. Hueter, *Sonics*, Wiley, New York (1965)
- 14) W.D. Smith, J.G. Miller, *Phys.Letters* 33A, 389 (1970)
- 15) J.R. Franz, *Phys.Letters* 37A, 197 (1971)
- 16) R.A. Alpher, R.J. Rubin, *J.Acoust.Soc.Am.* 26, 452 (1954)
- 17) J.G. Miller, D.I. Bolef, *Rev.Sci.Instr.* 40, 361 (1969)
- 18) E. Fischer, V. Müller, G. Schanz, unveröffentlicht

Die vorliegende Arbeit wurde im III. Physikalischen Institut (jetzt WE 1) der Freien Universität Berlin durchgeführt. Herrn Professor Dr. S. Wilking danke ich für sein förderndes Interesse und für wertvolle Diskussionen. Herrn G. Schanz und Herrn G. Vogel danke ich für ihre tatkräftige Unterstützung beim Bau der Differentialbrücke.

ANHANG

A.I Elektrisches Verhalten von linearen physikalischen Systemen

a) Elektrische Impedanz

Ultraschalluntersuchungen beruhen auf der Tatsache, daß es möglich ist, durch elektromechanische Wandler (Transducer) elektromagnetische und akustische Energie ineinander umzuwandeln. Ist die Transformation linear und reagiert das an den Transducer gekoppelte System ebenfalls linear, dann läßt sich das System durch eine elektrische Impedanz beschreiben.

Unabhängig vom eben genannten Beispiel wird ein physikalisches System als elektrisch linear reagierendes System bezeichnet, wenn für die am System gemessene Spannung $U(t)$ zum Zeitpunkt t gilt

$$U(t) = \alpha I(t) + \int_0^{\infty} d\tau f(\tau) I(t-\tau) \quad (1)$$

wobei $I(t)$ der zum Zeitpunkt t und $I(t-\tau)$ der zum Zeitpunkt $t-\tau$ durch das System fließende Strom ist. $I(t)$ und $U(t)$ sind reelle Größen, α ist eine reelle Konstante und $f(\tau)$ eine reelle Funktion, die den Einfluß der Vergangenheit berücksichtigt ($f(\tau) = 0$ für $\tau < 0$). Für die Fouriertransformierten

$$I(\Omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt I(t) e^{-i\Omega t}$$

$$U(\Omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt U(t) e^{-i\Omega t}$$

ergibt sich dann nach (1)

$$U(\Omega) = Z(\Omega) I(\Omega) \quad (2)$$

mit

$$Z(\Omega) = \frac{U(\Omega)}{I(\Omega)} = \left\{ \alpha + \int_0^{\infty} d\tau f(\tau) e^{-i\Omega\tau} \right\} \quad (3)$$

$Z(\Omega)$ heißt elektrische Impedanz und es gilt nach (3) $Z(-\Omega) = Z^*(\Omega)$, da $f(\tau)$, α reell. In der vorliegenden Arbeit wird die Definition (3) der elektrischen Impedanz durchgehend verwendet.

b) Generatorleistung

Unter einem Hochfrequenzgenerator soll eine Energiequelle verstanden werden, die durch folgende Eigenschaften gekennzeichnet ist:

Die Generatorleistung P_G kann als Produkt von Generatorstrom $I(t)$ und Generatorspannung $U(t)$ dargestellt werden, wobei entweder der Strom oder die Spannung harmonische Funktionen der Zeit sind.

Reagiert das an den Generator gekoppelte physikalische System linear, dann sind nach (1) Strom und Spannung harmonische Funktionen der Zeit. Drückt man $U(t)$ durch die Fouriertransformierte $U(\Omega)$ aus, dann folgt aus (2) mit $I(t) = I_0 \cos(\omega t + \varphi)$ und dem entsprechenden Ausdruck für die Fouriertransformierte $I(\Omega)$

$$P_G = U(t) I(t) = I_0^2 \left\{ \cos^2(\omega t + \varphi) \operatorname{Re} Z(\omega) + \frac{1}{2} \sin(2\omega t + \varphi) \operatorname{Im} Z(\omega) \right\} \quad (4)$$

Die an das physikalische System abgegebene Leistung P_G zerfällt demnach in einen Anteil

$$P_W = I_0^2 \cos^2(\omega t + \varphi) \operatorname{Re} Z(\omega) \quad (5)$$

der als Wirkleistung bezeichnet wird und dessen zeitlicher Mittelwert *) nicht verschwindet und in einen Anteil

$$P_B = \frac{I_0^2}{2} \sin(2\omega t + \varphi) \operatorname{Im} Z(\omega) \quad (6)$$

der meist Blindleistung genannt wird und dessen zeitlicher Mittelwert verschwindet. Danach ist

$$P_G = P_B + P_W \quad (7)$$

und es gilt

$$\overline{P}_G = \overline{P}_W = \frac{I_0^2}{2} \operatorname{Re} Z(\omega) \quad (8)$$

Wird $\overline{P}_G$ durch die Spannung $U(t) = U_0 \cos(\omega t + \varphi)$ ausgedrückt, dann ergibt sich

$$\overline{P}_G = \overline{P}_W = \frac{U_0^2}{2} \operatorname{Re} \frac{1}{Z(\omega)} \quad (9)$$

*) Unter dem zeitlichen Mittelwert einer Größe $A(t)$ wird hier und im folgenden verstanden

$$\overline{A(t)} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{t-T/2}^{t+T/2} dt' A(t') \quad \text{und es gilt} \quad \frac{d}{dt} \overline{A(t)} = \overline{\frac{d}{dt} A(t)}$$

c) Resonanz

Ein resonanzfähiges, lineares physikalisches System wird als Resonator bezeichnet. Für Resonatoren ist charakteristisch, daß sich die Resonatorenenergie aus zwei Anteilen zusammensetzt, $E = E_1 + E_2$. Bei elektromagnetischen Resonatoren sind dies elektrische und magnetische Feldenergie, bei akustischen Resonatoren potentielle und kinetische Energie.

Koppelt man den Resonator an einen Generator, dann gilt

$$\frac{dE}{dt} + P_V = P_G \quad (10)$$

Dabei ist P_V die sogenannte Verlustleistung des Resonators (z.B. die Thermisierungsrate) mit $P_V \geq 0$ für alle t und $\overline{P}_V > 0$. Im stationären Zustand ($dE/dt = 0$) kann die Generatorleistung P_G nach Abschnitt b) in die Anteile P_W und P_B zerlegt werden mit $\overline{P}_B = 0$. Damit gilt nach (10) $\overline{P}_W = \overline{P}_V > 0$ und damit nach (5) $P_W \geq 0$ für alle t . Wegen $d\overline{E}/dt = dE/dt = 0$, kann dE/dt nicht für alle t positiv sein. Das gleiche gilt für P_B . Faßt man diese Bedingungen für dE/dt und P_B mit denen für P_V und P_W zusammen, dann folgt aus (10) für den stationären Zustand $P_W = P_V$ und $P_B = dE/dt$.

Für einen Resonator ist typisch, daß es mindestens eine Generatorfrequenz ω_0 (Resonanzfrequenz) gibt, für die die Resonatorenenergie $E = E_1 + E_2$ zeitkonstant ist, also

$$\left(\frac{dE}{dt} \right)_{\omega = \omega_0} = 0 \quad \text{für alle } t \quad (11)$$

Diese Gleichung kann als Resonanzdefinition angesehen werden. Sie ist wegen $P_B = dE/dt$ bzw. (6) äquivalent mit der bekannten Resonanzdefinition $P_B = 0$ für alle t bzw. $\text{Im} Z(\omega_0) = 0$.

Wird der Resonator zum Zeitpunkt $t = 0$ vom Generator getrennt, dann gilt $dE/dt + P_V = 0$ für $t > 0$ und damit (s. Fußnote in Abschnitt b))

$$\frac{d\overline{E}}{dt} + \overline{P}_V = 0 \quad (12)$$

Entwickelt man $\overline{P}_V$ nach $\overline{E}$ und bricht nach dem linearen Glied ab, was durch die experimentelle Erfahrung gerechtfertigt ist, dann erhält man

$$\overline{P}_V = \frac{1}{\tau} \overline{E} \quad (13)$$

und mit (12)

$$\bar{E} = \bar{E}_0 e^{-t/\tau} \quad (14)$$

Durch die Gleichung (13) oder (14) wird die Zeitkonstante τ definiert. Der Reziprokwert $1/\tau$ ist die Verlustrate der Resonatorenenergie. Für akustische Resonatoren ist τ gleich der mittleren Phononlebensdauer.

d) Güte

Die Güte ist eine dimensionslose, charakteristische Größe eines Resonators, definierbar durch

$$Q = \omega_0 \frac{(\bar{E})_{\omega=\omega_0}}{\bar{P}_V}$$

Da in Resonanz nach (11) gilt $(\bar{E})_{\omega=\omega_0} = (\bar{E})_{\omega=\omega_0}$, wird die Güte mit (13)

$$Q = \omega_0 \tau \quad (15)$$

Gleichung (15) verknüpft drei für den Resonator charakteristische Größen.

A.II Absorptions- und Dispersionskurven des mechanischen Resonators

Auf die Nachweisbarkeit akustischer Kernspinübergänge haben die Eigenschaften des mechanischen Resonators einen wesentlichen Einfluß. Weiterhin verlangt die vollständige Auswertung von NAR-Experimenten die Kenntnis der Resonatorparameter. Da diese bekannt sind, wenn χ'_a und χ''_a ermittelt sind und hierzu die Differentialbrücke ebenso geeignet ist, wie zum Nachweis akustischer Kernspinübergänge, soll näher darauf eingegangen werden.

Beschränkt man sich auf die Umgebung einer mechanischen Resonanzstelle ω_n , dann wird Γ_E konstant und $\chi_a \approx (\chi_n)_a$. Da ferner nach (I.29) und (I.11) gilt

$$1/Z_a = \Gamma_E^2 \omega (\chi''_a + i \chi'_a) \quad (1)$$

ergibt sich aus (1) mit (I.23) und (I.24)

$$\operatorname{Re} \left(\frac{1}{Z_a} \right) = \left(\frac{1}{R_a} \right) \frac{1}{1+x^2} \quad (2)$$

$$\operatorname{Im} \left(\frac{1}{Z_a} \right) = \left(\frac{1}{R_a} \right) \frac{x}{1+x^2} \quad (3)$$

$$\left| \frac{1}{Z_a} \right|^2 = \left(\frac{1}{R_a} \right)^2 \frac{1}{1+x^2} \quad (4)$$

Dabei ist

$$x = \frac{1}{R} \frac{\omega_n^2 - \omega^2}{\omega} \quad (5)$$

wobei R der in (I.3) eingeführte Reibungskoeffizient ist und $R_a = R \rho V_a / \Gamma_E^2$ (s. (III.11)).

Wird die Brücke so abgestimmt, daß ω_n und $\omega_o = [1/L_p (C_p + C_r)]^{+1/2}$ zusammenfallen, dann ist im Frequenzbereich $|\omega - \omega_o|/2\pi < 10 \text{ kHz}$ für $\omega_o/2\pi = 10 \text{ MHz}$ und $R_a = 2 \text{ k}\Omega$ erfüllt $|1 - \omega^2 L_p (C_p + C_r)| \ll \omega L_p |1/Z_a + 1/R_r|$, und die Brückenausgangsspannung wird nach (III.10)

$$U_{\text{out}} = U_{\text{in}} k_s \frac{N_s}{N_p} \frac{1/Z_a - 1/R_r + i \omega (C_p - C_r)}{1/Z_a + 1/R_r} \quad (6)$$

Wählt man außerdem $C_p = C_r$, dann ergibt sich aus (III.17) mit (6) für die Spannung am Referenzarm

$$U_r = U_{\text{in}} \frac{2/Z_a}{1/Z_a + 1/R_r} \quad (7)$$

Wird U_r an einer Diode mit quadratischer Kennlinie gleichgerichtet, dann gilt für den Gleichspannungsanteil $U_D^{(r)}$ der Diodenausgangsspannung mit (7)

$$U_D^{(r)} \sim |U_r|^2 = |U_{in}|^2 \frac{|2/Z_a|^2}{|1/Z_a + 1/R_r|^2}$$

und damit nach (2), (3) und (4) mit $R_r = R_a$

$$U_D^{(r)} \sim |U_{in}|^2 \frac{1}{1 + (x/2)^2} \quad (8)$$

Trägt man $U_D^{(r)}$ als Funktion von $x/2$ auf, dann gibt $U_D^{(r)}$ die Absorptionskurve des mechanischen Resonators im zweifach gedehnten Maßstab wieder, wie der Vergleich von (8) und (I.24) zeigt. Da ferner nach (5) gilt

$$x = \frac{1}{R} \frac{\omega_n^2 - \omega^2}{\omega} \approx \frac{2}{R} (\omega - \omega_n) \quad (9)$$

läßt sich (8) mit einem Oszillographen darstellen, wenn man die Senderfrequenz mit der Sägezahnspannung für die x -Ablenkung des Oszillographen linear sweep und $U_D^{(r)}$ auf den y -Eingang gibt. Das so erhaltene Ergebnis zeigt die obere Kurve in Figur 16 für einen KJ-Einkristall. Der Oszillographenstrahl startet links bei 10,403 MHz. Die Frequenz steigt nach rechts an. Aus dem Kurvenverlauf läßt sich die Güte des mechanischen Resonators bestimmen. Für die Güte gilt mit $T = 1/R$ nach (A.I.15) $Q_n = \omega_n/R$ und damit nach (9) $x = 2 Q_n (\omega - \omega_n)/\omega_n$. Setzt man $x = \pm 1$, dann ergibt sich $\pm Q_n = \omega_n/2(\omega_{\pm 1} - \omega_n)$; ω_n ist durch das Maximum der Kurve gegeben; $\omega_{\pm 1}$ findet man aufgrund der Relation $U_D^{(r)}(\omega_{\pm 1})/U_D^{(r)}(\omega_n) = U_D^{(r)}(x = \pm 1)/U_D^{(r)}(x = 0) = 0,8$. Im vorliegenden Fall ist die Güte etwa 20 000.

Die Dispersionskurve läßt sich ebenfalls mit dem Oszillographen darstellen, wenn man einen Ringmodulator als multiplikativen Mischer betreibt und die Brückeneingangsspannung nach Phasendrehung um $\pi/2$ multiplikativ mit U_r mischt. Ist in reeller Schreibweise $U_{in}(\varphi, t)$ eine Spannung, die zwar die gleiche Amplitude wie die Brückeneingangsspannung besitzt, aber gegenüber dieser um den Winkel φ phasenverschoben ist, und $U_r(t)$ die Spannung am Referenzarm, dann gilt für den Gleichspannungsanteil der Mischerausgangsspannung, wenn $U_r(t)$ und $U_{in}(\varphi, t)$ multiplikativ gemischt werden,

$$U_{mix}^{(o)} \sim U_{in}^{(o)} U_r^{(o)} \cos(\varphi - \varphi_r) \quad (10)$$

Dabei sind $U_{in}^{(0)}$, $U_r^{(0)}$ die Amplituden von $U_{in}(t)$, $U_r(t)$ und φ_r der Phasenwinkel zwischen der Brückeneingangsspannung und der Spannung am Referenzarm. Wählt man die komplexe Darstellung und drückt die Spannungen durch ihre Fouriertransformierten aus, dann ergibt sich aus (10)

$U_{mix}^{(r)} \sim \text{Re}\{U_{in}(\varphi, \omega) U_r^*(\omega)\}$ und damit nach (7) mit $\varphi = \pi/2$

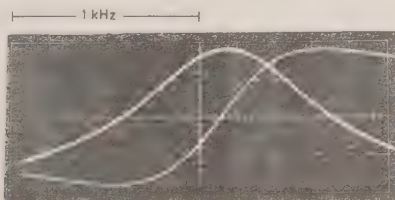
$$U_{mix}^{(r)} \sim |U_{in}|^2 \text{Im} \frac{2/Z_a}{1/Z_a + 1/R_r}$$

Wird ferner $R_r = R_a$ gewählt, dann folgt mit (2) und (3)

$$U_{mix}^{(r)} \sim \frac{1}{2} |U_{in}|^2 \frac{x/2}{1 + (x/2)^2} \quad (11)$$

Wird $U_{mix}^{(r)}$ als Funktion von $x/2$ aufgetragen, dann stellt $U_{mix}^{(r)}$ ein Abbild von $-\psi\chi'_a$ dar, wie der Vergleich von (11) und (I.23) zeigt. Die untere Kurve in Figur 16 wurde für $\varphi = \pi/2$ gewonnen; sie gibt im wesentlichen die Dispersionskurve des mechanischen Resonators wieder. Die Extremwerte liegen bei $x = \pm 2$ und es gilt die Relation

$U_{mix}^{(r)}(\omega_{\pm 1})/U_{mix}^{(r)}(x = \pm 2) = U_{mix}^{(r)}(x = \pm 1)/U_{mix}^{(r)}(x = \pm 2) = 0,8$, woraus sich $\omega_{\pm 1}$ ermitteln lassen; ω_n ist durch $U_{mix}^{(r)} = 0$ gegeben.



FIGUR 16

Lebenslauf

Am 11. Januar 1940 wurde ich als Sohn des Volksschulrektors Heinrich Müller und seiner Ehefrau Brunhilde Müller, geborene Eckhorst, in Essen geboren. Nach vierjährigem Besuch der Volksschule war ich bis zur Reifeprüfung im Jahre 1959 Schüler des neusprachlichen Humboldt-Gymnasiums in Essen. Im Sommersemester 1959 schrieb ich mich an der Georg-August-Universität in Göttingen für Physik ein und legte dort im Wintersemester 1961/62 die Diplomvorprüfung ab. Nach einem weiteren Semester in Göttingen setzte ich im Wintersemester 1962/63 mein Studium an der Technischen Hochschule in Karlsruhe fort und bestand dort im April 1966 die Diplomhauptprüfung in Physik. Danach wurde ich Wissenschaftlicher Assistent an der Freien Universität Berlin und bin seitdem als Doktorand am III. Physikalischen Institut tätig.

